

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ МЕТАНА В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ

А.И. Пушкарев¹, С.С. Полисадов¹, М.М. Анисимов², Ю. Струков²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²ООО «Паралакс», Россия, г. Тула, ул. Щегловская засека, 17, 300004

E-mail: aipush@mail.ru

Термическое разложение (пиролиз) метана, который является основным компонентом природного газа, является наиболее подходящей технологией для получения чистого водорода для питания топливных элементов электромобилей. Пиролиз метана - это набор технических решений для получения водорода из метана без доступа кислорода и, следовательно, без выбросов CO и CO₂. При прочих равных условиях пиролиз метана будет дешевле, в расчете на единицу произведенного водорода, по сравнению как с электролизом (в 2,5–10 раз менее энергоемкий), так и с паровым риформингом метана (нет нужды в дорогостоящей технологии разделения, улавливания и захоронения CO₂). Решение проблемы маркетинга получаемого при пиролизе в качестве побочного продукта твердого углерода (который является климатически нейтральным против CO₂/CO), будет дополнительно уменьшать затраты на производство водорода.

Значительным препятствием к промышленному внедрению пиролиза метана для получения водорода является удаление твердого углерода из зоны реакции. При разложении метана в колонных реакторах в отсутствие катализаторов твердый углерод осаждается на стенках разогретого реактора, что приводит к полной его блокировке. Каталитический пиролиз метана в насадочных реакторах или реакторах с псевдоожиженным слоем приводит к осаждению углерода на поверхности катализатора, приводя к быстрой дезактивации каталитической системы.

Утилизация выделяющегося углерода становится намного проще при пиролизе метана в расплавленной среде. При этом барботаж метана осуществляется через расплавленный металл или соль, а образующийся углерод накапливается на поверхности расплава. Однако производительность барботажного реактора недостаточно высокая для промышленного использования. Производительность конвертера метана в водород на автомобильной газонаполнительной компрессионной станции должна составлять более 50 м³ в час. Для получения водорода с производительностью 1 м³/час нужен барботажный реактор объемом 400 литров [1].

Многочисленные исследования пиролиза углеводородов показали, что процесс реализуется как цепной (термический крекинг) [2]. Взаимодействие радикалов, содержащих малое число атомов углерода, с исходным углеводородом — ярко выраженный цепной процесс, инициирование его происходит радикалами, образованными в плазме. Такая цепная реакция будет проходить при температуре на 150–200 градусов ниже температуры обычного термического процесса с той же скоростью, так как плазма облегчает наиболее энергоемкую стадию - термическое инициирование реакции. В работе [3] представлены экспериментальные данные по исследованию плазменного пиролиза метана. Предварительно нагретый до 400–800°C метан обрабатывался импульсным микроволновым разрядом, что вызывало увеличение его степени конверсии в 2–3 раза. Было показано, что данный эффект не может быть объяснен термическим действием разряда и роль плазмы заключается в генерации активных частиц, ускоряющих процесс конверсии.

Мы предлагаем использовать цепной механизм пиролиза метана [2] для увеличения производительности, степени конверсии метана и снижения температуры в реакционной зоне барботажного реактора. Для этого необходимо реализовать газовый разряд в пузырьках в расплаве. Если приложить высокое напряжение между корпусом реактора и центральным полым электродом, по которому подается метан в нижнюю часть реактора, то пробой будет проходить в объеме пузырька, а не в расплавленной соли. Это обусловлено более низкой электрической прочностью газа по сравнению с жидкой или твердой средой. В таком режиме возможен цепной пиролиз метана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Upham D.C., Agarwal V., Khechfe A., et al. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon // Science. – 2017. – V. 358. № 6365. P. 917–921.
2. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме. - Новосибирск: Наука, 2006. – 226 с.
3. Бабарицкий А.И., Деминский М.А., Демкин С.А., Животов В.К. Эффект плазменного катализа при разложении метана // Химия высоких энергий. – 1999. – Т. 33, №1. – С. 49–56.